



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 428 970 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 90121604.4

51 Int. Cl.⁵: **C07C 219/08, C07C 233/38,
C07C 231/12, C07C 213/00**

22 Anmeldetag: 12.11.90

30 Priorität: 21.11.89 DE 3938528

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.05.91 Patentblatt 91/22

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
W-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Ascherl, Hermann, Dipl.-Ing.
Am Herrgottsacker 7
W-6716 Dirmstein(DE)
Erfinder: Borho, Klaus, Dr.
Dahlienstrasse 16
W-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Dietrich, Gerhard, Dr.
Stadtgartenstrasse 46
W-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Grammatís, Zafirios, Dr.
Eckenerstrasse 32
W-6704 Mutterstadt(DE)
Erfinder: Niessner, Manfred, Dr.
Gotenstr. 25 1
W-6707 Schifferstadt(DE)
Erfinder: Sartor, Karl-Helinz, Dipl.-Ing.
Haselweg 28
W-6707 Neuried 2(DE)
Erfinder: Schilndwein, Heinz
Schlesierstrasse 8
W-6701 Birkenheide(DE)

54 Verfahren zur Herstellung wässriger Lösungen oder Suspensionen von Quaternierungsprodukten von tertiären Aminoalkylestern oder tertiären Aminoalkylamiden der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise von Dimethylaminoethylacrylat-Methochlorid.

57 Verfahren zur Herstellung wässriger Lösungen oder Suspensionen von Quaternierungsprodukten von tertiären Aminoalkylestern oder tertiären Aminoalkylamiden der Acryl- oder Methacrylsäure durch Reaktion der entsprechenden Ester oder Amide mit einem Alkylierungsmittel, wobei die Ausgangsstoffe der Reaktion flüssig zugeführt werden und die Reaktion ohne Verwendung von Lösungsmitteln in einem Rührreaktor mit einem n-fachen stöchiometrischen Überschuß des Alkylierungsmittels, bezogen auf die entsprechenden Ester oder Amide, durchgeführt wird, und wobei die Wasserzugabe zur Herstellung der wässrigen Lösungen oder Suspensionen nach der Reaktion und vor oder nach der Abtrennung des Überschusses des Alkylierungsmittels erfolgt.

EP 0 428 970 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN ODER SUSPENSIONEN VON QUATERNIERUNGSPRODUKTEN VON TERTIÄREN AMINOALKYLESTERN ODER TERTIÄREN AMINOALKYLAMIDEN DER ACRYL- ODER METHACRYLSÄURE, BEISPIELSWEISE VON DIMETHYLAMINOETHYLACRYLAT-METHOHLORID

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen von Quaternierungsprodukten von tertiären Aminoalkylestern oder tertiären Aminoalkylamiden der Acryl- oder Methacrylsäure durch Reaktion der entsprechenden Ester oder Amide mit einem Alkylierungsmittel, und Anordnungen zur Durchführung des Verfahrens.

5 Aus der europäischen Patentschrift 0 113 038 ist ein Verfahren zur Herstellung obiger Produkte beschrieben, jedoch unter Verwendung von Lösungsmitteln, beispielsweise Ketonen.

Hierbei ist jedoch folgender Nachteil offensichtlich: Das Lösungsmittel muß von den Produktionsgemischen mit hohem Energieaufwand abgetrennt werden.

Es stellte sich daher die Aufgabe, für die Herstellung obiger Produkte ein Verfahren zu entwickeln, das 10 in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Ausgangsstoffe der Reaktion flüssig zugeführt werden und die Reaktion ohne Verwendung von Lösungsmitteln in einem Rührreaktor mit einem n-fachen stöchiometrischen Überschuß des Alkylierungsmittels, bezogen auf die entsprechenden Ester oder Amide, durchgeführt wird, und wobei die Wasserzugabe zur Herstellung der wäßrigen Lösungen oder 15 Suspensionen nach der Reaktion und vor oder nach der Abtrennung des Überschusses des Alkylierungsmittels erfolgt.

Weitere erfindungsgemäße Merkmale der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Bei der Quaternierungsreaktion können allgemein tertiäre Aminoalkylester oder tertiäre Aminoalkylamide der Acrylsäure oder Methacrylsäure eingesetzt werden. Besondere Bedeutung für die Herstellung von 20 Homo- und Copolymerisaten haben beispielsweise Di-C₁-C₂-Alkylamino-C₂-C₆-Alkylacrylate oder die entsprechenden Methacrylate sowie Di-C₁-C₂-Alkylamino-C₂-C₆-Alkylacrylamide oder die entsprechenden Methacrylamide. Geeignete Ausgangsprodukte für die Quaternierungsreaktion sind beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminoisopropylacrylat, Dimethylaminoisopropylmethacrylat, Dimethylamino-n- oder -iso-butylacrylat, Dimethylamino-n-butylmethacrylat, Dimethylamino-n-pentylacrylat, Dimethylamino-n-pentylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Dimethylaminoneopentylmethacrylat, Dimethylaminohexylacrylat und Dimethylaminohexylmethacrylat sowie die entsprechenden basischen Acrylamide und Methacrylamide wie Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Dimethylaminoisopropylacrylamid, Dimethylaminoisopropylmethacrylamid, Diethylaminoisopropylacrylamid, Diethylaminoisopropylmethacrylamid, Dimethylamino-n- oder -iso-butylacrylamid, Dimethylamino-n- oder -isobutylmethacrylamid, Diethylamino-n-butylacrylamid, Dimethylamino-neopentylacrylamid, Dimethylamino-neopentylmethacrylamid, Dimethylaminohexylacrylamid und Dimethylaminohexylmethacrylamid. 30

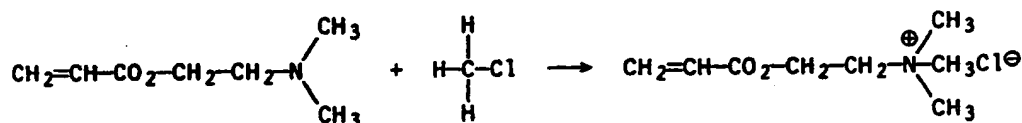
Als Alkylierungsmittel kommen Alkylhalogenide in Betracht, wobei sich bezüglich der Auswahl der Alkylierungsmittel nur dadurch eine Einschränkung ergibt, daß die verwendeten Alkylierungsmittel unter den 35 gewählten Prozeßbedingungen flüssig sind. Geeignete Alkylierungsmittel sind beispielsweise Alkylhalogenide, wie Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Ethyljodid, Butylchlorid, Butylbromid, Allylchlorid, Propargylchlorid und Benzylchlorid. Vorzugsweise verwendet man für die Quaternierung der basischen Ester oder Amide Methylchlorid. 40

Das Verfahren der Erfindung mit den wesentlichen erfindungsgemäßen Merkmalen wird beispielhaft bei der Herstellung einer wäßrigen Lösung von Dimethylaminoethylacrylat-Methochlorid (DMA3-MC) näher beschrieben und zudem in einem Grundfließbild und zwei Verfahrensließbildern aufgezeigt.

Die Herstellung von DMA3-MC erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung:

45

50



In einer Versuchsanlage, gemäß anschließender Beschreibung, wurde nachstehende Reaktion mehrmals ausgeführt.

Einsatzstoffe:

DMA3 + Stabilisator + Methylchlorid

1400 g + 1,4 g + 3000 g¹⁾

Endprodukte:

DMA3-MC + Wasser²⁾ + Methylchlorid

1895,1 g + 470 g + 2506,3 g

80 %ige wäßrige Produktlösung

1) ~ 6facher stöchiometrischer Überschuß

2) wird nach Ende der Reaktion zugeführt

Die einzelnen Verfahrensschritte, Einsatzstoffe, Endprodukte, Drucke und Temperaturen während der einzelnen Verfahrensschritte sind aus dem Grundfließbild zu entnehmen.

Gemäß Verfahrenfließbild 1 bestand die Versuchsanlage aus einem mit einem Heiz-/Kühlmantel ausgerüsteten Rührkessel 1, einem Wärmetauscher 2, einem Behälter 3 und einem Gebläse 4 sowie den Verbindungsrohrleitungen zwischen den einzelnen Apparate-/Maschineneinheiten und notwendigen Meß- und Regeleinrichtungen. Die gesamte Versuchsanlage war bis 10 bar Überdruck ausgelegt und über ein Sicherheitsventil abgesichert.

In den Rührkessel wurden die Einsatzstoffe DMA3 mit dem Stabilisator und Methylchlorid vorgelegt. Der Rührkesselinhalt wurde über den Heizmantel auf 40 °C aufgeheizt und der Druck im Rührkessel durch Aufpressen mit Luft auf 10 bar erhöht, wobei im Gasraum des Rührkessels die Luftkonzentration bis auf 50 Vol.% eingestellt wurde. Sauerstoff wirkt als Inhibitor gegen die Polymerisation des DMA3-Methylchlorid-Gemisches. Während der Reaktion wurde durch direkte Siedekühlung mittels des überschüssigen Methylchlorids die Reaktionswärme abgeführt, wobei die Temperatur im Rührkessel auf 40 °C gehalten wurde. Die Kondensation des überschüssigen, nicht an der Reaktion teilnehmenden Methylchlorids erfolgte im Wärmetauscher mittels Sole. Hierzu war es notwendig mittels des Gebläses das Luft-/Methylchlorid-Gemisch aus dem Rührkessel abzusaugen, wobei die Kondensation des Methylchlorids im Wärmetauscher erfolgte, während die Luft im Kreis gefahren wurde. Nach Abschluß der Reaktion und ~ 99,9 %igem DMA3-Umsatz wurde der Rührkesselinhalt durch Zugabe von Wasser auf eine 80 %ige (bezogen auf DMA3-MC/Wasser), homogene, gut rührbare Produktlösung eingestellt. Anschließend wurde das überschüssige Methylchlorid - während Rührens des Rührkesselinhalts - abgedampft, im Wärmetauscher kondensiert und im Behälter aufgefangen. Die nächsten Verfahrensschritte waren Entspannen der Versuchsanlage auf Normaldruck,

Neutralisieren im Behälter und Strippen der 80 %igen Produktlösung in bekannter Weise durch Hindurchleiten von Luft durch die Produktlösung im Rührkessel, um die in der Produktlösung verbleibenden Spuren von Methylchlorid zu entfernen.

Gemäß Verfahrensfließbild 2 bestand eine alternative Versuchsanlage aus einem mit einem Heiz-/Kühlmantel ausgerüsteten Schaufeltrockner 1, einem Wärmetauscher 2, einem Behälter 3, einem Gebläse 4, einem mechanischen Förderorgan 5, einem mit Rührer ausgerüsteten Produktbehälter 6 sowie den Verbindungsrohrleitungen zwischen den einzelnen Apparate-/Maschineneinheiten und notwendigen Meß- und Regeleinrichtungen. Die gesamte Versuchsanlage war bis 10 bar Überdruck ausgelegt und über ein Sicherheitsventil abgesichert.

In den Schaufeltrockner wurden die Einsatzstoffe vorgelegt. Der Schaufeltrocknerinhalt wurde über den Heizmantel auf 40 °C aufgeheizt und der Druck im Schaufeltrockner durch Aufpressen mit Luft auf 10 bar erhöht, wobei die Luftkonzentration bis auf 50 Vol.% eingestellt wurde. Bei analogem Verfahrensablauf, wie oben beschrieben, wurde nach Abschluß der Reaktion das überschüssige Methylchlorid durch thermische Trocknung - während Drehens des Schaufeltrocknerinhalts - vom Reaktionsprodukt abgetrennt, im Wärmetauscher kondensiert und im Behälter aufgefangen. Nach Entspannen der Versuchsanlage wurde das getrocknete Reaktionsprodukt mittels des mechanischen Förderorgans in den Produktbehälter gefördert und gleichzeitig durch Zugabe von Wasser unter Rühren auf eine 80 %ige, homogene, gut rührbare Produktlösung eingestellt. Der nächste Verfahrensschritt war Strippen der 80 %igen Produktlösung mit Luft in bekannter Weise mittels einer Füllkörperkolonne im Gegenstromverfahren.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens - gemäß beiden Versuchsanlagen - wird ein Reaktionsumsatz von bis über 99,9 % - bezogen auf DMA3 - erzielt, und ein Methylchloridrestgehalt im Endprodukt (80 %ige Produktlösung) von bis < 10 ppm erreicht.

25 Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Lösungen oder Suspensionen von Quaternierungsprodukten von tertiären Aminoalkylestern oder tertiären Aminoalkylamiden der Acryl- oder Methacrylsäure durch Reaktion der entsprechenden Ester oder Amide mit einem Alkylierungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe der Reaktion flüssig zugeführt werden und die Reaktion ohne Verwendung von Lösungsmitteln in einem Rührreaktor mit einem n-fachen stöchiometrischen Überschuß des Alkylierungsmittels, bezogen auf die entsprechenden Ester oder Amide, durchgeführt wird, und wobei die Wasserzugabe zur Herstellung der wäßrigen Lösungen oder Suspensionen nach der Reaktion und vor oder nach der Abtrennung des Überschusses des Alkylierungsmittels erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Stabilisierung des Reaktionsgemisches gegen Polymerisation ein wasserlöslicher Stabilisator vor Reaktionsbeginn zugegeben wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion mit einem 2- bis 10-fachen stöchiometrischen Überschuß des Alkylierungsmittels durchgeführt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur zwischen 0 bis 80 °C gehalten wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Luft- bzw. Sauerstoffkonzentration im Gasraum des Reaktors während der Reaktionsphase bis auf max. 50 bzw. 10 Vol.-% eingestellt wird.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionswärme durch Siedekühlung abgeführt wird, indem das Gasgemisch aus dem Reaktor mittels eines Gebläses umgewälzt wird, der Dampf des Alkylierungsmittels auskondensiert und das Kondensat in den Reaktor zurückgeführt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das überschüssige Alkylierungsmittel nach Reaktionsende destillativ vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird, in einem Wärmetauscher kondensiert und in einem Behälter gesammelt wird, wobei das gesammelte Kondensat dem nächsten Reaktionsansatz wieder zugeführt wird.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das überschüssige Alkylierungsmittel nach Reaktionsende unter Rühren im Rührreaktor, beispielsweise in einem Schaufeltrockner, durch thermische Trocknung vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird, in einem Wärmetauscher kondensiert und in einem Behälter gesammelt wird, wobei das gesammelte Kondensat dem nächsten Reaktionsansatz wieder zugeführt wird.
9. Verfahren nach den vorgehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß das getrocknete Reaktionsprodukt mittels eines mechanischen Förderorgans in einen Produktbehälter gefördert wird, und gleichzeitig

durch Wasserzugabe unter Rühren im Produktbehälter in eine wäßrige Produktmischung bestimmter Konzentration überführt wird.

10. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß durch Strippung der wäßrigen Produktlösung mit Luft der geforderte Restgehalt an Alkylierungsmittel erzielt wird.

5 11. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktionsumsatz von bis über 99,9 % und ein Restgehalt an Alkylierungsmittel in der Produktlösung je nach Anforderung bis 10 ppm erzielt wird.

12. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen zur Herstellung einer wäßrigen Lösung von Dimethylaminoethylacrylat-Methochlorid (DMA3-MC, $C_8H_{15}O_2NCl$) aus Dimethylaminoethylacrylat (DMA3, $C_7H_{13}O_2N$) und Methylchlorid (CH_3Cl), dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe (DMA3 und CH_3Cl) der Reaktion flüssig zugeführt werden und die Reaktion in Abwesenheit eines Lösungsmittels mit mindestens einem 4-fachen stöchiometrischen Überschuß des Methylchlorids, bezogen auf Dimethylaminoethylacrylat, durchgeführt wird, und wobei die Wasserzugabe zur Herstellung der wäßrigen Lösung nach der Reaktion und vor der Abtrennung des Überschusses des Methylchlorids erfolgt.

15 13. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 7 und 10 bis 11, gekennzeichnet durch einen Rührkessel (1) mit Heiz-/Kühlmantel, einen über Kälteträger gekühlten Wärmeaustauscher (2), einen Kondensatsammelbehälter für das Alkylierungsmittel (3), ein Gebläse (4) sowie Verbindungsrohrleitungen zwischen den einzelnen Apparate-/Maschineneinheiten und notwendigen Meß- und Regeleinrichtungen.

20 14. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 6 und 8 bis 11, gekennzeichnet durch einen Schaufeltrockner (1) mit Heiz-/Kühlmantel, einen über Kälteträger gekühlten Wärmeaustauscher (2), einen Kondensatsammelbehälter für das Alkylierungsmittel (3), ein Gebläse (4), ein mechanisches Förderorgan (5), einen mit Rührer ausgerüsteten Produktbehälter (6) sowie Verbindungsrohrleitungen zwischen den einzelnen Apparate-/Maschineneinheiten und notwendigen Meß- und Regeleinrichtungen.

25

30

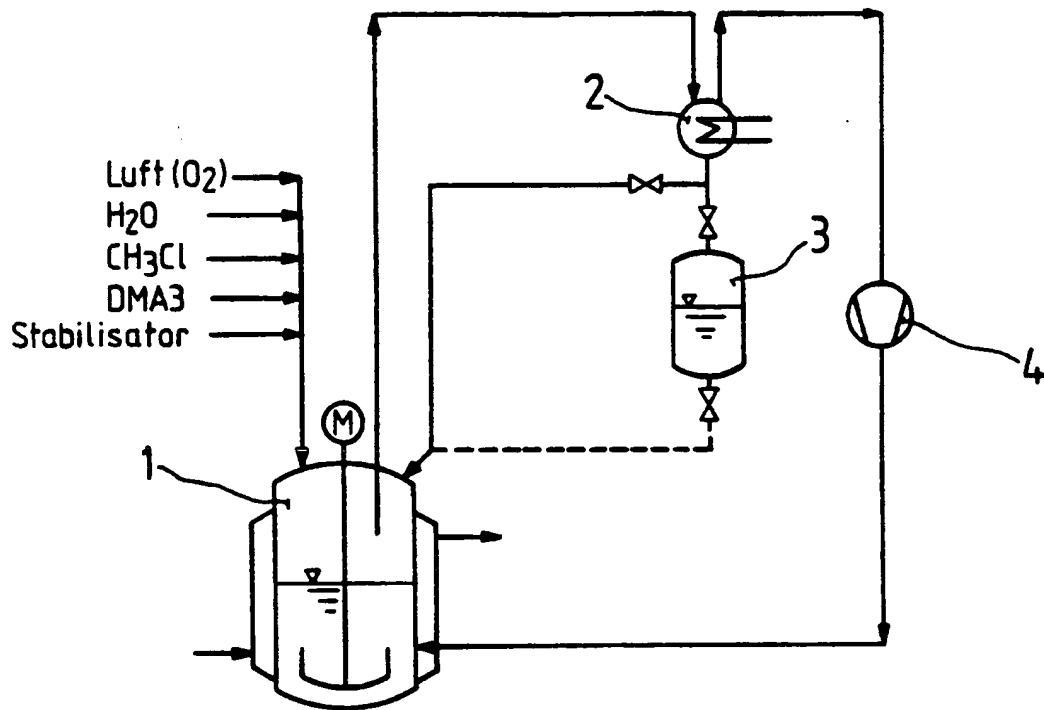
35

40

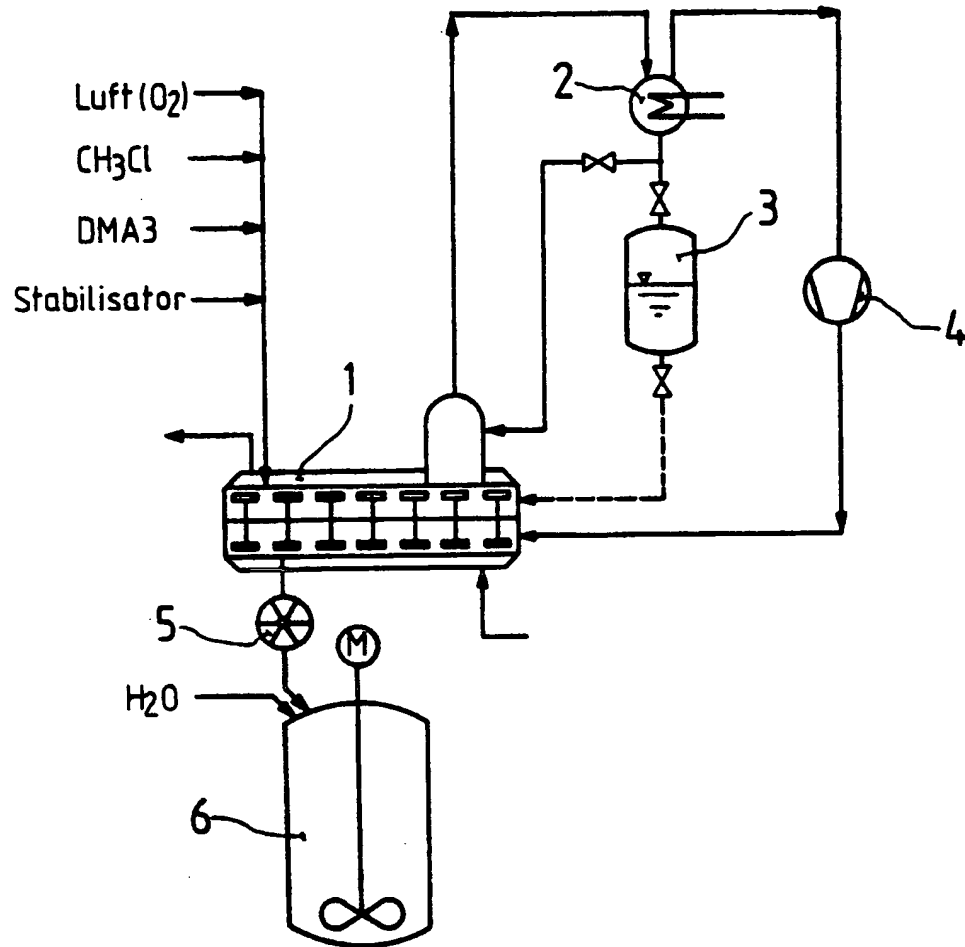
45

50

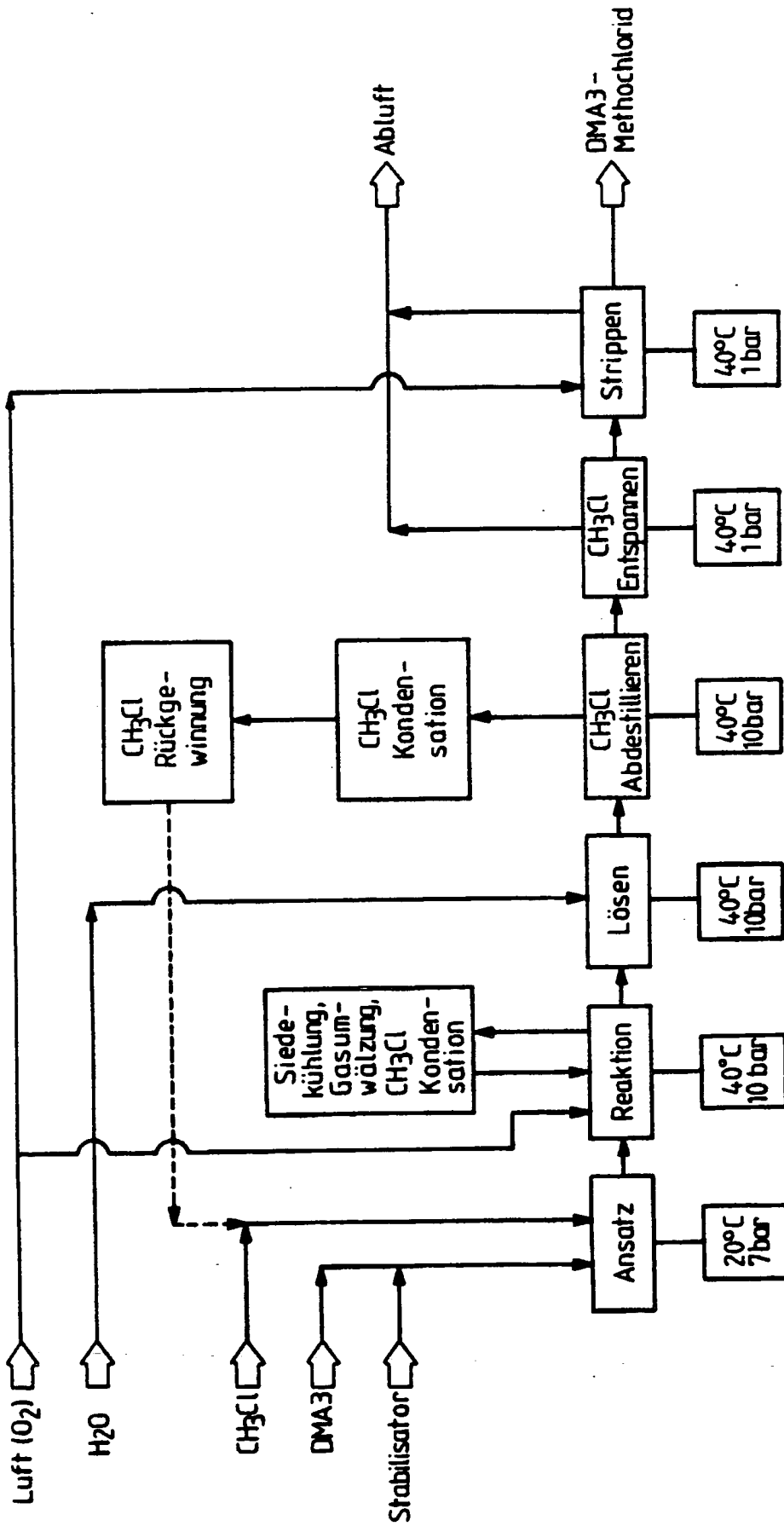
55



Verfahrensfließbild 1



Verfahrensfließbild 2



Grundfließbild gemäß Verfahrensfießbild 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90121604.4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	<u>EP - A1 - 0 329 512</u> (NORSOLOR) * Ansprüche; Beispiel 2; Spalte 3, Zeilen 5-10 * --	1, 2, 4, 5, 10, 11	C 07 C 219/08 C 07 C 233/38 C 07 C 231/12 C 07 C 213/00
A	<u>WO - A1 - 89/07 589</u> (NORSOLOR) * Ansprüche * --	1, 2, 4, 5, 10, 11	
A	<u>EP - A2 - 0 250 325</u> (SOCIETE CHIMIQUES DE CHARBONNAGES) * Ansprüche; Beispiel 11 * --	1, 2, 4, 5, 10	
D, A	<u>EP - A2 - 0 113 038</u> (BASF) * Zusammenfassung * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 C 219/00 C 07 C 233/00 C 07 C 231/00 C 07 C 213/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 01-02-1991	Prüfer KÖRBER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			